

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208751  
(43)Date of publication of application : 12.08.1997

---

(51)Int.Cl. C08L 21/00  
C08K 5/10  
C08L 27/12  
C08L 83/05  
// (C08L 27/12  
C08L 91:00 )

---

(21)Application number : 08-019625 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 06.02.1996 (72)Inventor : OSAWA YASUHISA  
MATSUMURA MASAOKI

---

## (54) RUBBER COMPOSITION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber composition composed of a rubber polymer, a specific wax and a crosslinking agent at specific ratios, exhibiting suppressed blocking phenomenon and low surface tackiness, having excellent kneading workability and mold releasability and useful for molded article, etc.

SOLUTION: The rubber composition is composed of (A) 100 pts.wt. of a rubber polymer such as a fluororubber polymer, (B) 0.01-10 pts.wt. of a wax having a fluorine content of 5-70wt.% and a melting point of 30-200° C and obtained by the esterification reaction of a higher alcohol with a carboxylic acid having a fluorine-containing organic group and (C) a crosslinking agent selected from amines, polyols and peroxides in an amount sufficient for hardening the component A. The component B is preferably produced by the hydrosilylation reaction of an  $\alpha$ -olefin with an organic silicon compound having fluorine-containing organic group and Si-H group.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3222054

[Date of registration] 17.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3222054号

(P 3 2 2 2 0 5 4)

(45) 発行日 平成13年10月22日 (2001. 10. 22)

(24) 登録日 平成13年 8 月17日 (2001. 8. 17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

C08L 27/12

C08L 27/12

C08K 5/05

C08K 5/05

5/14

5/14

5/17

5/17

//(C08L 27/12

(C08L 27/12

請求項の数 5 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-19625

(22) 出願日 平成 8 年 2 月 6 日 (1996. 2. 6)

(65) 公開番号 特開平9-208751

(43) 公開日 平成 9 年 8 月12日 (1997. 8. 12)

審査請求日 平成11年 2 月19日 (1999. 2. 19)

(73) 特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 大沢 康久

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電

子材料技術研究所内

(72) 発明者 松村 正章

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電

子材料技術研究所内

(74) 代理人 100062823

弁理士 山本 亮一 (外 1 名)

審査官 原田 隆興

(56) 参考文献 特開 昭63-150350 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

1

2

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A. フッ素ゴムポリマー

100重量部

B. フッ素含有有機基を含む融点30～ 200℃のワックス 0.01～10重量部、

C. アミン、ポリオール、パーオキシサイドから選択される架橋剤

A成分を硬化させるに十分な量

からなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項 2】 B成分のワックスのフッ素含有量が5～70重量%である請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】 B成分のワックスが高級アルコールとフッ素含有有機基を有するカルボン酸とをエステル化反応させて得られたものである請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】 B成分のワックスが高級脂肪酸とフッ素含有有機基を有するアルコールとをエステル化反応させて

得られたものである請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 5】 B成分のワックスが $\alpha$ -オレフィンとフッ素含有有機基及びSi-H基を有する有機けい素化合物とをヒドロシリル化反応させて得られたものである請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はゴム組成物、特に、このゴム組成物を得るための混練り作業性に優れ、成形時の金型離型性が良好であり、かつ成形品の表面タックが少ない、ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゴム組成物には数種類の直接架橋に関与しない添加剤を配合するのが一般的である。これは硬度、強度などゴム物性を調整するためのカーボンブラックなどの粉末添加剤、老化防止、耐薬品性、耐オゾン性、耐酸化性など安定性を向上させるための添加剤、柔軟性と硬度調整に用いられる可塑剤、さらに粘着付与剤、粘着防止剤、帯電防止剤、素練り促進剤、着色剤、内添離型剤及び滑剤などから目的に合わせて数種類を選定して添加するのが一般的である。これらの中で、混練り時及び成形時の流れ性を向上させるための滑剤や成形時の金型離型性を向上させるための内添離型剤などは、作業効率を向上させる効果が大きいため近年注目されている。

【0003】特に、ロール粘着が激しく練り作業性に劣るフッ素ゴム、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴムなどは、練り作業性を向上させるために、ゴムポリマーとある程度の相溶性をもって流動性を増すと同時に加工機械の金属表面に対する摩擦抵抗を減少させて粘着を防ぎ、加工を容易にさせる滑剤の選定とその配合量の検討が重要である。一般に滑剤の化学構造は非極性基と少数の極性基からなるが、極性基はゴムポリマーに対する限られた相溶性を与え、非極性基が潤滑剤として働くと考えられる。したがって、相溶性と潤滑性という相反する特性をバランスさせることが必要で、潤滑性が強すぎると相溶性が劣り、表面にブリードアウトして、成形品の接着、積層などの2次加工に悪影響を与える。また、金型成形を行う際には、満足できる内添離型剤がないことから、成形品のとり出しを容易にするために一般には内添離型剤を使用するよりも予め金型に離型剤（外部離型剤）を塗布することが行われている。

【0004】滑剤として従来一般的に使用されているものには、パラフィンワックス、流動パラフィン、ポリエチレンワックスなどのパラフィン及び炭化水素樹脂、ステアリン酸などの脂肪酸、ステアロアミド、オキシステアロアミド、オレイルアミドなどの脂肪酸アミド、ブチルステアレート、メチルヒドロキシステアレート、エス

A. フッ素ゴムポリマー

B. フッ素含有有機基を含む融点30～200℃のワックス 0.01～10重量部、

C. アミン、ポリオール、パーオキサイドから選択される架橋剤

A成分を硬化させるに十分な量

からなることを特徴とするものである。

【0009】以下に本発明について詳しく説明する。本発明においてはB成分のフッ素含有有機基を含む融点30～200℃のワックスを使用することにより課題解決に成

テル系ワックスなどの脂肪酸エステル、ケトンワックスなどの脂肪酸ケトン、高級アルコール、高級アルコールエステルなどの脂肪族高級アルコール及びエステル、ジメチルポリシロキサンに代表されるけい素樹脂等が例示される。これらは液状や融点の低い固形物であり、通常ゴム組成物100重量部に対して0.1～10重量部添加されることが多い。

【0005】しかしながら、これらの滑剤は練り作業性を向上させるものの、成形性に関しては不都合を生じることが多い。例えば、金属に対する濡れ性が向上して金型離型性が悪くなってしまう、金型から無理に取り出そうとして製品が伸びて寸法公差からずれたり、さらには製品が切れてしまうなどの、いわゆる脱型不良の原因となることがある。さらに、滑剤のゴムポリマーとの相溶性が小さい場合には成形の際に滑剤が金型に付着して、成形回数が増加するに従い金型が汚染され製品の表面状態が悪化するという欠点がある。さらに、これらの滑剤は比較的耐熱性に劣るため、フッ素ゴムやシリコーンゴムなどのように、物性を安定させるために成形後に150～250℃でポストキュアを行う必要があり、また、成形品の用途が耐熱性を必要とする場合、熱劣化した滑剤が物性を低下させたり、表面状態を変化させて摩擦係数や接着性などに悪影響を与えるという問題点がある。

【0006】外部離型剤としては、有機界面活性剤、シリコーン系ポリマー、フッ素系ポリマーなどが一般に用いられているが、これら外部離型剤は均一に塗布することが難しく、作業によるばらつきが大きいため安定な厚さの被膜を形成させることが難しいという欠点がある。加えて、外部離型剤を長期間にわたって使用すると金型に外部離型剤が付着したまま焼き付いてしまい、成形品の外観や寸法精度に悪影響を及ぼすので、金型を洗浄する必要があるなどの問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述のような状況から、本発明は、改良された滑剤及び内添離型剤、特に両方の性能を兼備した添加剤を用い、前記の問題点が解消され従来よりも加工性が改良された、すなわち混練り作業性に優れ、金型離型性が良好な、ゴム組成物を提供しようとしてなされたものである。

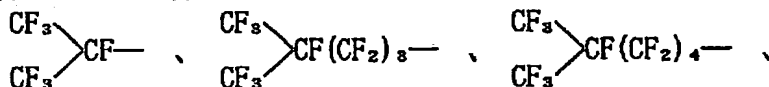
【0008】

【課題を解決するための手段】

100重量部

功したのであるが、このB成分としては、高級アルコールとフッ素含有有機基を有するカルボン酸とをエステル化反応させて得られたもの、高級脂肪酸とフッ素含有有

10 の



【化 1】

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}- \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array} \quad , \quad \begin{array}{c} \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFCF}_2\text{OCF}- \\ | \qquad | \\ \text{CF}_3 \qquad \text{CF}_3 \end{array} \quad ,$$

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CFCF}_2\text{O})_3\text{CF}- \\ | \qquad | \\ \text{CF}_3 \qquad \text{CF}_3 \end{array} \quad , \quad \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \text{CFO}(\text{CF}_2)_n$$

20

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CF}_2\text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} & , & \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \text{CF}-\text{CF}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \\
 \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \text{CF} \quad \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \text{CF} \quad \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} & , & \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \text{CF} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array}
 \end{array}$$

30

40

【化 1】

【0013】A成分のフッ素ゴムポリマーは、従来の滑剤では効果が少なく、耐熱性を有してロール粘着性が強く、金型離型性に劣るゴムである。フッ素ゴムは従来よりロール練り作業性及び金型成形作業性の悪さが指摘されており、その有効な作業性改善手段は確立されていないのが現状である。このフッ素ゴムに本発明は最も有効である。

【0015】フッ素ゴムポリマーの架橋形態は特に限定されるものではなく、アミン、ポリオール、パーオキシド架橋のいずれのタイプでもよい。したがって、C成分の架橋剤としては、ヘキサメチレンジアミン等のアミン系架橋剤、ビスフェノールA、ビスフェノールAF等のポリオール系架橋剤、ベンゾイルパーオキシド、ジメチルジターシャリーブチルパーオキシヘキサン等のパーオキシド系架橋剤が例示される。また、本発明のゴ

ム組成物には公知のトリアリルイソシアヌレート、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の架橋助剤、触媒、受酸剤などを架橋系にあわせて配合することが好ましい。

【0016】以上に説明した各成分のほかに、公知の充填剤や着色剤を添加することは任意とされ、充填剤としてはカーボンブラック、シリカ、アルミナ、ベンガラ、クレイ、炭酸カルシウム、酸化チタン、ポリテトラフルオロエチレン粉末、各種導電性及び放熱性充填剤などが例示されるが、補強性の点からはカーボンブラック、シリカが好ましい。これらの充填剤はゴムポリマー中への分散性やゴムポリマーの補強性を向上させる目的で、シラン系やチタネート系の表面処理剤で処理したものを利用してもよい。

【0017】各成分の混練りに際しては、これらを完全に分散させるために、従来より使用されているゴム用 2 本ロール、ニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどにより各配合に応じた作業を行えばよい。配合順序としては、フッ素含有有機基を含むワックスを他の成分を加える前にゴムポリマーへ添加すれば配合作業が楽になり、従来に比べて作業性が向上するので、特殊な装置を用いることなく容易に混練りすることが可能である。

【0018】本発明のゴム組成物を成形するための成形装置に関しては従来より使用されているゴム用加工機を用いることができる。例えば、ゴム用プレス機による金型成形、押出機による熱空気加硫 (H A V) などを行うことができ、いずれも練り作業と同様に作業性が良好であることから、なんら特殊な装置を用いることなく容易に成形加工することができる。特に金型成形に関しては、離型性が良好であり外部離型剤の使用量が極端に少なくなるかあるいは使用する必要がなくなるので、外部離型剤に起因する金型汚れの問題が少なくなりその効果は極めて大きい。

【0019】また、本発明のゴム組成物を用いることで成形品の取扱が容易になる。すなわち、ゴム成形品は強弱はあるが表面に粘着性を有するのが一般的であり、この粘着性のため成形品をある程度の圧力や熱の存在下に長時間接触させるとゴム同士が融着するブロッキング現象を起こすが、本発明のゴム組成物を用いるとブロッキング現象が抑えられるので成形品の取扱が容易になる。特にフッ素ゴムは物性を安定させるために高温長時間の熱処理を行う必要があるため、本発明のゴム組成物を用いれば成形品の取扱が楽になる。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を例をあげて説明する。以下の例で使用した成分は下記のとおりである。

#### A 成分：

- ・ポリオール架橋系フッ素ゴム (住友スリーエム社製、

商品名FC3009)

- ・過酸化物架橋系フッ素ゴム (ダイキン社製、商品名G801)

- ・アミン架橋系フッ素ゴム (昭和電工デュボン社製、商品名B-50)

- ・ポリオール架橋系低硬度配合フッ素ゴム (住友スリーエム社製、商品名FC2145)

- ・液状フッ素ゴム (ダイキン社製、商品名G101)

【0021】C 成分あるいは関連配合剤：

- 10 ・ポリオール系架橋剤 (ビスフェノール A F、Riedel dehaen 社製)

- ・ポリオール架橋系低硬度配合架橋剤 (信越化学工業社製、商品名X-65-497)

- ・ポリオール架橋系低硬度配合触媒 (住友スリーエム社製、商品名FC2172)

- ・アミン架橋剤 (ダイキン社製、商品名V-3)

- ・酸化マグネシウム (協和化学社製、商品名キョーワマグ #30、#150)

- 20 ・水酸化カルシウム (近江化学工業社製、商品名カルデイク #2000)

- ・過酸化物架橋剤 (信越化学工業社製、商品名C8-A)

- ・過酸化物架橋助剤 (日本化成社製、商品名タイク)

【0022】B 成分あるいはフッ素を含まないワックス：

- ・ワックス 1 (信越化学工業社製、商品名X-70-108P)

… 高級アルコールとフッ素含有有機基を有するカルボン酸とのエステル化反応生成物、融点91℃、フッ素含有率26重量%

- ・ワックス 2 (信越化学工業社製、商品名X-70-130W)

- 30 … 高級脂肪酸とフッ素含有有機基を有するアルコールとのエステル化反応生成物、融点78℃、フッ素含有率10重量%

- ・ワックス 3 (信越化学工業社製、商品名X-70-108D)

… α-オレフィンとフッ素含有有機基及びSi-H基を有する有機けい素化合物とのヒドロシリル化反応生成物、融点85℃、フッ素含有率15重量%

- ・ポリエチレンワックス (Allied Chemical 社製、商品名AC Polyethylene) 融点98℃

- 40 ・パラフィンワックス (Astor Petrochem 社製、商品名Okerein333) 融点82℃

その他：

- ・MTカーボンブラック (ハーバー社製)

【0023】また、ゴム組成物及びその成形物の評価は下記のようにして行った。

・混練り性：ゴム用 8 インチ 2 本ロールを使い、ゴムポリマー 2 kg のスケールで混練り作業を行い、それに要した時間 (分) で示した。

・離型性：J I S P0024サイズの 6 個取り Oリング用クロムメッキ金型を用い、はじめにこの金型に10重量%に希釈した外部離型剤 (住友スリーエム社製、商品名F

C5158) を塗布し、その後塗布することなく成形を繰り返して、取り出し不可能になるまでの成形回数で示した。

・成形物の物性：J I S K 6301 に準じて測定した。

【 0 0 2 4 】

【実施例】

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3

前記成分を用い、下記に示す配合でゴム組成物を調製した。なお、実施例 1 ～ 3 の各々に対応するワックス 1 を

ポリオール架橋系フッ素ゴム  
MTカーボンブラック  
水酸化カルシウム  
酸化マグネシウム #150  
ポリオール系架橋剤  
ワックス 1

100重量部  
3重量部  
3重量部  
3重量部  
4重量部  
1重量部

実施例 2

アミン架橋系フッ素ゴム  
MTカーボンブラック  
酸化マグネシウム #30  
アミン架橋剤  
ワックス 1

100重量部  
10重量部  
15重量部  
3重量部  
1重量部

実施例 3

過酸化物架橋系フッ素ゴム  
MTカーボンブラック  
水酸化カルシウム  
過酸化物架橋剤  
過酸化物架橋助剤  
ワックス 1

100重量部  
10重量部  
3重量部  
3重量部  
3重量部  
1重量部

【 0 0 2 6 】

【表 1】

	実 施 例 1	比 較 例 1	実 施 例 2	比 較 例 2	実 施 例 3	比 較 例 3
硬度 (JIS A)	54	54	62	62	60	60
伸び (%)	445	433	276	303	476	437
引っ張り強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	81	80	205	215	188	161
引き裂き強度 (kgf/cm)	22	22	31	27	24	23
比重	1.84	1.84	1.96	1.96	1.83	1.83
混練り作業時間 (分)	30	40	45	60	45	60
金型離型性 (回)	9	1	8	0	10	0

【 0 0 2 7 】 実施例 4 及び比較例 4

前記成分を用い、下記に示す配合でゴム組成物を調製した。なお、ワックス 2 を配合しない場合を比較例 4 とした。評価結果を表 2 に示す。この配合はフッ素ゴムの硬度を低下させるために液状フッ素ゴムを大量に添加した

ポリオール架橋系低硬度配合フッ素ゴム  
液状フッ素ゴム  
MTカーボンブラック  
水酸化カルシウム  
酸化マグネシウム #150  
ポリオール架橋系低硬度配合架橋剤  
ポリオール架橋系低硬度配合触媒

100重量部  
40重量部  
1重量部  
3重量部  
3重量部  
10重量部  
6重量部

ものであるが、ワックス添加によって、混練り作業性、金型離型性が改良され、しかも成形物の物性はほとんど変化しなかった。

実施例 4

## 【0028】実施例 5

実施例 4 と同様の配合で、ワックス 2 の添加量を 1 重量部から 3 重量部へ増量した。評価結果を表 2 に示す。ワックスの増量により、金型離型性が一段と良好になり、外部離型剤を使用した場合はもちろん、使用しない場合にも金型からの成形物の取り出しが容易であり、成形作業性に極めて優れていた。しかもワックスの増量による成形物の物性変化はほとんどなかった。

## 【0029】実施例 6

実施例 4 と同様の配合で、ワックス 2 の代わりにワックス 3 を用いてゴム組成物を調製した。評価結果を表 2 に示す。この例においても、ワックス添加によって、混練り作業性、金型離型性が改良され、しかも成形物の物性はほとんど変化しなかった。

## 【0030】比較例 5

実施例 4 の配合において、ワックス 2 の代わりにフッ素

ゴムの成形加工の際によく用いられる滑剤であるポリエチレンワックスを配合した。評価結果を表 2 に示す。ポリエチレンワックスの配合による成形物の物性変化は少ないものの、混練り作業性に劣り、また、離型性を評価するための O リングの繰り返し成形では、金型からの取り出しがすぐに不可能となったことから、実施例 4 に比べて明らかに加工性の劣るゴム組成物であった。

## 【0031】比較例 6

10 実施例 4 の配合において、ワックス 2 の代わりにフッ素ゴムの成形加工の際によく用いられる滑剤であるパラフィンワックスを配合した。評価結果を表 2 に示す。パラフィンワックスの配合による成形物の物性変化は少ないものの、加工性は比較例 5 と全く同じで、実施例 4 に比べて明らかに加工性の劣るゴム組成物であった。

## 【0032】

## 【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5	比較例 6
硬度 (JIS A)	38	38	38	38	38	38
伸び (%)	484	466	489	454	458	484
引っ張り強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	60	62	63	61	62	62
引き裂き強度 (kgf/cm)	13	13	14	13	13	13
比重	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83
混練り作業時間 (分)	40	40	50	60	45	45
金型離型性 (回)	5	10 以上	7	0	1	1

## 【0033】

【発明の効果】本発明により、加工性の優れたゴム組成物が提供された。本発明のゴム組成物は従来のものより

混練り作業性に優れ、金型離型性が良好であり、しかもこのゴム組成物から得られた成形物の物性は従来のものと変わらない。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 L 91:00)

識別記号

F I

C 0 8 L 91:00)

(58) 調査した分野 (Int. Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

C08L 27/12

C08K 5/05

C08K 5/14

C08K 5/17

C08L 91/00